PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-247525

(43)Date of publication of application: 11.09.2001

(51)Int.Cl.

C07C217/92 C07C323/37 C08G 64/12 G03G 5/05 G03G 5/06 G03G 5/07

(21)Application number: 2000-060722

(71)Applicant : RICOH CO LTD

HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

06.03.2000

(72)Inventor: SASAKI MASAOMI NAGAI KAZUKIYO

> RI KOUKOKU KAWAMURA SHINICHI SUZUKA SUSUMU MOROOKA KATSUHIRO

(54) AROMATIC POLYCARBONATE RESIN AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aromatic polycarbonate resin that is useful as a charge-

transporting polymer material for an organic photoreceptor and an electrophotographic photoreceptor using the same.

SOLUTION: This invention relates to a diphenol compound that bears aryloxy groups and at least one of triarylamine group, and the aryl group on the aryloxy

group bonded to the aryl group of the triarylamine group is substituted for hydroxyl group, an aromatic polycarbonate resin derived from the diphenol compound, for example, represented by the following general formula (3) and an electrophotographic

photoreceptor using the same.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(51) Int.Cl.7

C 0 7 C 217/92

C08G 64/12

323/37

(12) 公開特許公報(A)

FΙ

C 0 7 C 217/92

C08G 64/12

323/37

(11)特許出顧公閱番号 特開2001-247525 (P2001-247525A)

テーマコード (参考)

2H068

4H006

4 J 0 2 9

最終質に続く

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

G03G	5/05	101		G 0	3 G	5/05		101			
	5/06	312				5/06		312			
			審查請求	未請求	旅館	項の数14	OL	(全 24	頁) :	最終頁	に続く
(21)出願番号	ŀ	特顧2000-60722(P20	00-60722)	(71)	人類出	000006	747				
						株式会	性リコ	_			
(22)出廣日		平成12年3月6日(20	00. 3, 6)			東京都	大田区	中馬込1	丁目 3 種	6号	
				(71)	人震出	0000053	315				
				1		保土谷	化学工	梁株式会	tt.		
						神奈川	県川崎	市幸区場	川町66番	地2	
				(72)	発明者	佐々木	正臣				
						東京都	大田区	中馬込1	丁目3番	6号	株式
				i		会社リ	コー内				
				(74)4	人野分	1000789	94				
						弁理士	小松	秀岳	外2名)	
				1							

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーポネート樹脂及び電子写真用感光体

鐵別紀号

(57) 【要約】

【課題】 有機感光体用の電荷輸送性高分子材料 として特に有用な芳香族ボリカーボネート樹脂並びにそ

れを用いた電子写真感光体を提供する。 【解決手段】 アリールオキシ基と少なくとも一つの

トリアリールアミン基とを有し、かつヒドロキシル基が*

*トリアリールアミン基のアリール基に結合したアリール オキシ基上のアリール基に置換されているジフェノール 化合動およびそれから簡単される例えば下記一般式 (3) の芳香族ポリカーボネート樹脂並びにそれを用い た電子写真感光体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アリールオキシ基と少なくとも一つのト リアリールアミン基とを有し、かつヒドロキシル基がト リアリールアミン基のアリール基に結合したアリールオ キシ基上のアリール基に置換されていることを特徴とす るジフェノール化合物。

1

【請求項2】 請求項1におけるジフェノール化合物が 一般式(1)で表されるジフェノール化合物。 【化1】

ン基、Ar』は置換もしくは無置換のアリール基、Zは アリレン基または一AriーZaーAriーを表し、nは Oまたは1を表す。Ar,は簡換もしくは無管線のアリ レン基、Zaは単結合、O、Sまたはアルキレン基を表 【請求項3】 請求項2におけるジフェノール化合物が

* (式中Ar,およびAr,は置換もしくは無置換のアリレ

一般式(2)で表されるジフェノール化合物。 [4:21

$$\stackrel{*}{\overset{\text{do}}{\bigcirc}} \circ - \circ - \stackrel{*}{\bigcirc} - \stackrel{*}{\overset{\text{do}}{\bigcirc}} (z - \stackrel{*}{\overset{\text{h}}{\nearrow}})_{n} \stackrel{\text{do}}{\bigcirc} - \circ - \stackrel{\text{od}}{\bigcirc} \circ \stackrel{\text{de}}{\longrightarrow} (z)_{n}$$

(式中Ars、Z及びnは上記の定義と同一)

【請求項4】 一般式(3)で表される構成単位を含有※

※する芳香族ポリカーボネート樹脂。

(式中Ar,およびAr,は置換もしくは無置換のアリレ 20★す。) ン基、Araは価格もしくは無面棒のアリール基、スは アリレン基または-Ar,-Za-Ar,-を表し、nは 0または1を表す。Ar,は置換もしくは無置換のアリ レン基、Zaは単結合、0、Sまたはアルキレン基を表★

【請求項5】 請求項4における芳香族ポリカーボネー ト樹脂が一般式(4)で表される芳香族ポリカーボネー ト樹脂。 [化4]

(式中Ar1、Z及びnは上記の定義と同一) · 【請求項6】 請求項4における一般式(3) およびー 30 般式 (5) で表される構成単位からなり、一般式 (3) で表される構成単位の組成比を k. 一般式 (5) で表さ れる構成単位の組成比を j としたときに組成比の割合が 0<k/(k+i)≤1である芳香族ポリカーボネート</p> 樹脂。

【化5】

[式中、Xは置換または無置換の脂肪族2価基、置換ま たは無置換環状脂肪族2価基、置換または無置換芳香族 2価基、又はこれらを連結してできる2価基、又は、 [化6]

(ここで、R'、R'、R'、R'は独立して置換もしくは 無置換のアルキル基、置換もしくは無置橡のアリール基

て0~4の整数であり、c及びdは各々独立して0~3 の整数であり、R¹、R²、R²、R³がそれぞれに複数個 またはハロゲン原子である。またa及びbは各々独立し 50 存在するときは同一でも異なっていても良い。Yは単結

3 合、炭素原子数2~12の直鎖状のアルキレン基、置換 もしくは無置換の炭素原子数3~12の分岐状のアルキ レン基、一つ以上の炭素数1~10のアルキレン基と一 つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成される2価基、*

*-O-, -S-, -SO-, -SO2-, -CO-, -COO-、または下記式 【化7】

から選ばれ、Z¹、Z²は置換もしくは無置換の脂肪族の 2価基又は置換もしくは無置換のアリレン基を表し、R 、R"、R"はハロゲン原子、置換もしくは無置機のア ルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換も しくは無置換のアリール基を表し、R[†]、R^{*}、R^{*}、R "、R"は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、置換 もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のア ルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 またR'とR'は結合して炭素数5~12の炭素環を形成 してもよく、R"とR"は単結合または炭素数1~4の 30 アルキレン基を表し、R"とR"は各々独立して置換も※

※しくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリ ール基を表し、eとgは0~4の整数、fは1又は2、 hは0~20の整数、iは0~2000を数を表 す。)を表す。]

【請求項7】 請求項6における一般式(3)で表され る構成単位が一般式(4)で表される構成単位であるこ とを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂、 【請求項8】 下記一般式 (6) で表される芳香族ポリ カーボネート樹脂。

【化8】

(6)

(式中Arx、Z、Xおよびnは上記の定義と同一) 【請求項9】 アリールオキシ基と少なくとも一つのト リアリールアミン基とを有し、かつカルボニルジオキシ 基がトリアリールアミン基のアリール基に結合したアリ 40 ート樹脂が一般式 (3) で表される芳香族ポリカーボネ ールオキシ基上のアリール基に置換されていることを特 徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分として★

★含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光 体.

【請求項10】 請求項9における芳香族ポリカーボネ 一ト樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

$$\begin{array}{c|c}
- & O - Ar_1 - O - Ar_2 - N - (Z - N)_n Ar_2 - O - Ar_1 - OC \\
Ar_3 & Ar_3 & Ar_3
\end{array}$$
(3)

(式中Ar:およびAr:は置換もしくは無置機のアリレ ン基、Aェ」は置換もしくは無置換のアリール基、Zは アリレン基または-Ar,-2a-Ar,-を表し、nは Oまたは1を表す。Ar,は置換もしくは無置換のアリ レン基、Zaは単結合、0、Sまたはアルキレン基を表 50 【化10】

す。)

【請求項11】 請求項10における芳香族ポリカーボ ネート樹脂が一般式 (4) で表される芳香族ポリカーボ ネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

$$\left\{ \begin{array}{c} \overset{5}{\circ} \\ \overset{\circ}{\circ} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} - \circ \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right) - \overset{\circ}{\circ} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} - \left(\begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right) - \circ \left(\begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \\ \\$$

(式中Arg、Z及びnは上記の定義と同一) 【請求項12】 請求項10における一般式(3)およ び下記一般式 (5) で表される構成単位からなり、一般 式(3)で表される構成単位の組成比を k、一般式

(5) で表される構成単位の組成比を j としたときに組 成比の割合が $0 < k / (k + i) \le 1$ である芳香族ポリ カーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設 けたことを特徴とする電子写真用感光体。

[式中、Xは置換または無置換の脂肪族2価基、置換ま 10 たは無置換環状脂肪族 2 価基、置換または無置換芳香族 2価基、又はこれらを連結してできる2価基、又は、 【化12】

(ここで、R'、R'、R'、R'は独立して置換もしくは 無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基 またはハロゲン原子である。またa及びbは各々独立し て0~4の整数であり、c及びdは各々独立して0~3 の整数であり、R'、R'、R'、R'がそれぞれに複数個 存在するときは同一でも異なっていても良い。Yは単結 合、炭素原子数2~12の南鎖状のアルキレン基、置換※30

※もしくは無置換の炭素原子数3~12の分岐状のアルキ レン基、一つ以上の炭素数1~10のアルキレン基と一 つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成される2価基、 -O-, -S-, -SO-, -SO:-, -CO-, -COO-、または下記式 【化13】

から選ばれ、 Z^1 、 Z^2 は置換もしくは無置換の脂肪族の 2価基又は置換もしくは無置換のアリレン基を表し、R 、R°、R2 はハロゲン原子、置換もしくは無置換のア

しくは無置換のアリール基を表し、R'、R'、R'、R 。、R¹¹ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、置換 もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のア ルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換も 50 ルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。

またR^{*}とR[†]は結合して炭素数5~12の炭素類を形成 してもよく、R"とR"は単結合または炭素数1~4の アルキレン基を表し、R"とR"は各々独立して置換も しくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリ ール基を表し、eとeは0~4の整数、fは1又は2、 hは0~20の整数、iは0~2000を数を表 す。) を表す。]

【請求項13】 請求項12における一般式(3)で表*

(式中Ara、Z、X及びnは上記と同一の定義) 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用感光体材 料として有用な芳香族ポリカーボネート樹脂並びにこれ を用いた電子写真用感光体に関し、詳しくは感光層中に 電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を含有 20 した高感度で且つ高耐久の電子写真用感光体に関する。

[0002]

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂として、 2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以 下ビスフェノールAと略称する)にホスゲンやジフェニ ールカーボネートを反応させて得られるポリカーボネー ト樹脂がその代表的なものとして知られている。かかる ビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂は、透明 性、耐熱性、寸法精度および機械的強度などの面で優れ いる。

【0003】近年、有機感光体 (OPC) が複写機、プ リンターに多く使用されている。有機感光体の代表的な 構成例として、導電性基板上に電荷発生層(CGL)、 電荷輸送層(CTL)を順次積層した積層感光体が挙げ られる。電荷輸送層は低分子電荷輸送材料 (CTM) と バインダー樹脂より形成される。しかしながら、低分子 電荷輸送材料の含有により、バインダー樹脂が本来有す る機械的強度を低下させ、このことが感光体の摩耗性、 傷、クラック等の原因となり、感光体の耐久性を描うも 40 のとなっている。

ニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリーNービニ ルカルバゾール等のビニル重合体が電荷移動錯体型の感 光体として検討されたが、光感度の点で満足できるもの ではなかった。一方、前述の積層型威光体の欠点を改良 すべく、電荷輸送能を有する高分子材料に関する検討が なされている。例えばトリフェニルアミン構造を有する アクリル系樹脂 [M. Stolka et al, J. Polym. Sci., vol 21, 969 (198 50

【0004】光漢電性高分子材料としては古くはポリビ

* される構成単位が一般式 (4) で表される構成単位であ ることを特徴とする芳香族ポリカーポネート樹脂である ことを特徴とする電子写真用威光体。

【請求項14】 導電性支持体上に、下記一般式(6) で表される繰り返し単位からなる芳香族ポリカーボネー ト樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを 特徴とする電子写真用威光体。

(6)

3)]、ヒドラゾン構造を有するビニル重合体(「ap an HardCopy '89P. 67) 及びトリアリ ールアミン構造を有するポリカーボネート樹脂(米国特 許4、801、517号、同4、806、443号、同 4,806,444号、同4,937,165号、同 4, 959, 288号、同5, 030, 532号、同 5、034、296号、同5、080、989号各明總 書、特開昭64-9964号、特開平3-221522 号、特開平2-304456号、特開平4-11627 号、特開平4-175337号、特開平4-18371 号、特開平4-31404号、特開平4-133065 号各公報)等であるが、実用化には至っていたい。

【0005】又、M. A. Abkowitzらはテトラ アリールベンジジン誘導体をモデル化合物として低分散 型と高分子化されたポリカーボネートとの比較を行って いるが、高分子系はドリフト移動度が一桁低いとの結果 た性質を有していることから、多くの分野で用いられて 30 を得ている [Physical Review B46 6705 (1992)]。この原因については明らか ではないが、高分子化することにより機械的強度は改善 されるものの、感度、残留電位等電気的特性に課題があ ることを示唆している。

> 【0006】この原因については明らかではないが、テ トラアリールペンジジン誘導体に代表される、主鎖に電 荷輸送性の骨格を有するポリマー、特にポリカーボネー ト樹脂においては、テトラアリールベンジジン骨格上の アリール基に置換された電子吸引性のカルボニルジオキ シ基と第3級アミンの電子供与性の効果により、電子の 局在化が起こり、この結果ホール移動に不利な分子設計 になっていることが推察される。このことが高分子化す ることにより機械的強度は改善されるものの、感度、残 留電位等電気特性が充分でない原因になっていると思わ れる。また、出発物質となるモノマーにおいては、第三 級アミンのアリール基にヒドロキシル基が置機されてい るため、酸化され易い構造になっており、精製等が困難 な現状である。

[0007] 【発明が解決しようとする課題】本祭明は上記従来技術

の実情に鑑みてなされたものであって、有機感光体用の 電荷輸送性高分子材料として特に有用な新規芳香族ポリ カーボネート樹脂並びにそれを用いた電子写真用感光体 を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討し た結果、トリアリールアミン構造上のアリール基上に直 接カルボニルジオキシ基を置換することなく、すなわち トリアリールアミン構造上のアリール基にアリールオキ シ基を介してカルボニルオキシ基を導入することによ り、電子の局在化を回避すると共に共役を拡大しかつ分 子運動性の向上により、従来技術における電気特性上お よび機械特性上の課題が解決されることを見出した。ま た、一方出発物質となるジフェノール化合物は第三級ア ミンのアリール基上に直接ではなく、アリールオキシ基 を介した形でヒドロキシル基が置換されていることから 酸化されにくく、モノマーとしての取扱い性にも優れて いる。

【0009】本発明者らは鋭意検討した結果、特定の構 成単位を含有する新規芳香族ポリカーボネート樹脂によ 20 合物が一般式 (2) で表されるジフェノール化合物。 り上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成す るに至った。すなわち、本発明は以下の(1)~(1

* 4) よりなる。 【0010】[1] アリールオキシ基と少なくとも一つ のトリアリールアミン基とを有し、かつヒドロキシル基

がトリアリールアミン基のアリール基に結合したアリー ルオキシ基上のアリール基に置換されていることを特徴 とするジフェノール化合物。

【0011】 [2] 上記 [1] におけるジフェノール化 合物が一般式(1)で表されるジフェノール化合物。 [0012]

【化15】

【0013】 (式中Ar:およびAr:は簡換もしくは無 置換のアリレン基、Ar,は置換もしくは無置換のアリ ール基、Zはアリレン基または-Ar,-Za-Ar,-を表し、nは0または1を表す。Ar」は置換もしくは 無置換のアリレン基、Zaは単結合、0、Sまたはアル キレン基を表す。)

【0014】[3]上記[2]におけるジフェノール化 [0015]

【化16】

(6)

(式中Ar:、Z及びnは上記の定義と同一) 【0016】 [4] 一般式 [3] で表される構成単位を 含有する芳香族ポリカーボネート樹脂。

% [0017] 【化17】

0-Ar₁-0-Ar₂-N (2-N), Ar₂-0-Ar₁-00

【0018】 (式中Ar,およびAr,は置換もしくは無 置換のアリレン基、Araは置換もしくは無置換のアリ ール基、Zはアリレン基または-Ar,-Za-Ar,-を表し、nは0または1を表す。Ariは置換もしくは 無置換のアリレン基、2aは単結合、0、Sまたはアル キレン基を表す。)

★【0019】 「5] 上記「4] における芳香梅ボリカー ボネート樹脂が一般式(4)で表される芳香族ポリカー ボネート樹脂。 [0020] [(k:18]

(式中Ar, 、Z及びnは上記の定義と同一) 【0021】[6]上記[4]における一般式(3)お よび一般式(5)で表される構成単位からなり、一般式 (3)で表される構成単位の組成比をk、一般式(5) で表される構成単位の組成比を j としたときに組成比の 割合が0<k/(k+j) ≤1である芳香族ポリカーボ ネート樹脂。

[0022]

【化19】

【0023】 [式中、Xは置換または無置換の脂肪族2 価基、置換または無置換環状脂肪族2価基、置換または 無置換芳香族2価基、又はこれらを連結してできる2価 基、又は、

[0024]

50 [4k:20]

(7)

【0025】 (ここで、R¹、R²、R³、R⁴は独立して 置換もしくは無置換のアルキル基、層換もしくは無層換 のアリール基またはハロゲン原子である。またる及びり は各々独立して0~4の整数であり、c及びdは各々独 立して0~3の整数であり、R'、R'、R'、R'がそれ ぞれに複数個存在するときは同一でも異なっていても良 い。Yは単結合、炭素原子数2~12の直鎖状のアルキ*

*レン基、置換もしくは無置機の炭素原子数3~12の分 岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1~10のアル キレン基と一つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成さ れる2価基、-O-、-S-、-SO-、-SO:-、 -CO-、-COO-、または下記式 [0026]

[4:21]

【0027】から選ばれ、Z1、Z2は置換もしくは無置 換の脂肪族の2価基又は置換もしくは無置機のアリレン 基を表し、R'、R'、R"はハロゲン原子、置換もしく は無置換のアルキル基、置換もしくは無置機のアルコキ シ基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、R⁷、 R'、R'、R"、R" は各々独立して水素原子、ハロゲ 40 ン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置極もしく は無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリー ル基を表す。またR^tとR^tは結合して炭素数5~12の 炭素環を形成してもよく、R" とR" は単結合または炭 素数1~4のアルキレン基を表し、R"とR"は各々独※

※立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは 無置換のアリール基を表し、eとgは0~4の整数、f は1又は2、hは0~20の整数、iは0~2000の 整数を表す。)を表す。]

【0028】 [7] 上記 [6] における一般式 (3) で 表される構成単位が一般式 (4) で表される構成単位で あることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂。 【0029】 [8] 下記一般式 (6) で表される芳香族 ポリカーボネート樹脂。 [0030]

【化22】

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & & \\
\hline$$

(5)

13

(式中Ars、Z、Xおよびnは上記の定義と同一) 【0031】 [9] アリールオキシ基と少なくとも一つ のトリアリールアミン基とを有し、かつカルボニルジオ キシ基がトリアリールアミン基のアリール基に結合した アリールオキシ基上のアリール基に置換されていること を特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分と して含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真# *用感光体。

【0032】 [10] 上記 [9] における芳香族ポリカーボネート樹脂が一般式(3) で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体、

[0033]

[化23]

$$\frac{0}{\left(O-Ar_{1}-O-Ar_{2}-N+Z-N-Ar_{3}-O-Ar_{1}-OC-Ar_{1}-OC-Ar_{3}-N-Ar_{3}-O-Ar_{1}-OC-Ar_{2}-N-Ar_{3}-O-Ar_{3}-OC-Ar_{3}-$$

(8)

[0034] (式中Ar:およびAr:は匿換もしくは無 置換のアリレン基、Ar:は置換もしくは無置換のアリ ール基、Zはアリレン基まとはーAr:-Za-Ar:-を表し、nはOまたは1を表す。Ar:は置換もしくは 無置換のアリレン基、Zaは単結合、0、Sまたはアル キレン基を表す。) ※【0035】[11]上記[10]における芳香族ポリカーボネート構脂が一般式(4)で表される芳香族ポリカーボネート構脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

[0036]

【化24】

(式中Ars、2及びnは上記の定義と同一)

[0037] [12]上肥 [10] における一般式 (3) および下配一般式(5) で表される標成単位から なり、一般式(3) で表される構成単位の組成化を k、一般式(5) で表される構成単位の組成化を k と 一般式(5) で表される構成単位の組成化を jとしたと きに組成比の割合が0くk/(k+j)≦1である芳香 版ポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光 層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

[0038]

【0039】[式中、Xは置換または無置換の脂肪族2 価基、置換または無置換環状脂肪族2価基、置換または 無置換芳香族2価基、又はこれらを連結してできる2価 基、又は、 【0040】

[化26]

【0041】 (ここで、R'、R'、R'、R'は独立して 匿換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の のアリール基またはハロゲン原子である。またa及びも は各々独立して0~4の整数であり、c及びはは各々独 立して0~3の整数であり、R'、R'、R'がそれ ぞれに複数個存在するときは同一でも異なっていても良 い、Yは単結ち、炭素原子数2~12の直載状のアルキ

レン基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~12の分 核状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1~12のアル キレン基と一つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成さ れる2値基、一〇一、一S、、一S〇一、一S〇ェー、 一C〇一、一C〇〇一、または下配式

[0042]

【化27】

16

【0043】から選ばれ、Z'、Z'は置換もしくは無匿 機の脂肪族の2価基又は置換もしたは無置換のアリレン 基を表し、R'、R' はいロゲル原子、置換もしく は無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、R'、 R' R' R' R' R' はなして水素原子、ハロゲ ン原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、R'、 に無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリー ル基を表す、またR' R' は接合して炭素数を~12の 炭素頭を形成してもよく、R' とR' は単結合または炭 素数1~4のアルキレ基を表し、R' とR' は各々独 立して置換もしくは無質換のアルキル基、置換もしくは 無置換のアリール基を表し、R' とR' は各々独 立して置換もしくは無質を力いキル基、

*は1又は2、hは0~20の整数、iは0~2000の 整数を表す。)を表す。]

【0044】[13]上記[12]における一般式

(3)で表される構成単位が一般式(4)で表される構成単位であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート 樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

【0045】 [14] 導電性支持体上に、下配一般式 (6) で表される繰り返し単位からなる芳香族ポリカー ボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けた

ことを特徴とする電子写真用感光体。

[0046] [(k28]

[4228]

(式中Arx、Z、X及びnは上記と同一の定義)

【0047】本景明の芳香族ボリカーボネート樹脂は前 記一般式(1)より得られた電荷輸送能を有する前記一 桜式(3)、新配一般式(4)及び前記一般式(6)で 表される構成単位を少なくとも含有するボリカーボネー ト樹脂であり、電荷輸送能を有する前記一般式(3) 前記一般式(4)及び前記一般式(6)で表される構成 単位のみからなるボリカーボネート樹脂、または電荷輸 添能を有する前記一般式(3)、前記一般式(4)及び 前記一般式(6)で示される構成単位と電荷輸送能以外 の特性を付きするための構成単位として前記一般式

(5) で表される構成単位とからなる共重合ポリカーボ ネート樹脂、または電荷輸送能を有する前記一般式

(6) で表される繰り返し単位からなる交互共重合ポリ カーボネート樹脂である。これら芳香族ポリカーボネー ト樹脂は電荷輸送能をもち、且つ高い機械的強度を有 し、電子写真感光体の電荷輸送層に要求される電気的な 性質、光学的な性質、機械的な性質を合わせ持ったもの である。

【0048】上記一般式(1)で表されるジフェノール 化合物は下記経路にその一例を示すが、第2級アミンの (A)とヨード化合物(B)とのウルマン反応により

(C) を得、ついでエーテルの開製反応により得られ る。なお(A) で表される第2級アミンを製造する際、 すなわち第-段階目のウルンと反応時に一般式(B) で 表されるヨード化合物との反応により第2級アミンを製 造することもできる。一般式(B) および一般式(C) におけるRは置換または無難後のアルキルをを表す。

[0049] 【化29]

50

10

$$\begin{array}{c} H - N - \left(Z - N\right)_n H \\ Ar_3 - Ar_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} 17 \\ RO - Ar_1 - O - Ar_2 - I \\ B \end{array}$$
(A)

RO-Ar₁-O-Ar₂-N-(-Z-N-)_n Ar₂-O-Ar₁-OR Ar₃ Ar₃ (C)

→ HO-Ar₁-O-Ar₂-N-(Z-N-)_AAr₂-O-Ar₁-OH Ar₃ Ar₃

【0051】こうして得られる一般式 (1) で要される ジフェノール化合物は文蔵未配蔵の化合物であり、ヒド ロキシル基から誘導される種々の材料の製造、例えばポ リカーポネート樹脂、ポリエステル機能、ポリウレタン 30 樹脂、エポキン樹脂等のモノマーとしても有用であり、 物にポリカーポネート樹脂用モノマーとして有用であ

る。
[0052]以下に本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂について詳細に説明する。先才、本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法について説明する。本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法について説明する。本発明のポリカーボネート樹脂は、従来ポリカーボネート構画の製造法として公知の、ビスフェノルと炭酸精導体との重合と同様の方法で製造できる。すなわち、前記一般式(2)で表される電荷輸送能を有するジ 40 オールを少なくとも1種以上使用し、或いは、これらと下記一般式(7)で表されるジオールとを併用し、ビスアリールカーボネートとのエステル交換法やホスグン等のハロゲン化カルボニル化合動との溶液又は茶面重合法、あるいはジオールから誘導されるビスクロロホーメート等のクロロホーメートを用いる方法等により製造される。

[0053]HO-X-OH (7)

【0054】前記ハロゲン化カルボニル化合物を用いる 方法において、該ハロゲン化カルボニル化合物として は、ホスゲンの代わりにホスゲンの2量体であるトリクロロメチルクロロホーメートやホスゲンの3量体である
どス(トリクロロメチル)カーボネートも有用である
塩素以外のハロゲンより誘導されるハロゲン化カルボニル化合物、例えば、臭化カルボニル、ヨウ化カルボニル、フリ化カルボニルは、フリ化カルボニル、スフリ化カルボニルは高い、ステルドカルボニルを指いては例えばボリカーボネート樹脂ハンドブック(編者:本間精一、発行:日刊工業新聞社)等に記載されている。

- 【0055]前記したように、一般式(1)あるいは (2)で表される電荷輸送能を有するジオール1種以上 住併且して前記一般式(7)で表されるジオールを使用 し、機械的特性等の改良された共重合体とすることがで きる。この場合、一般式(7)で表されるジオールを1 権為るいは複数併用してもよい。一般式(1)あるいは (2)で表まれる電荷輸送能を有するジオールと一般式
- (7) で表されるジオールとの割合は所望の特性により 広い範囲から選択することができる。
- 【0056】又、適当な重合操作を選択することによって共重合体の中でもランダム共重合体、交互共重合体、 プロック共重合体、ランダム交互共重合体、ランダムで ロック共重合体等を得ることができる。例えば、一般式
- (1) あるいは(2) で表される電荷輸送能を有するジ オールと一般式(7) で表されるジオールをはじめから 均一に混合してホスゲンとの縮合反応を行きば一約式
- (3) あるいは(4) で表される構成単位と一般式
- (5) で表される構成単位とからなるランダム共富合体 が得られる。又、幾種類かのジオールを反応の途中から 加えることによりランダムブロック共富合体が得られ る。又、一般式 (7) で表されるジオールから誘導され るビスクロロホーメートと一般式 (1) あるいは (2) で表される電震輸送能を有するジオールとの縮合反応を 行えば一般式 (6) で表される繰り返し単位からなる交 互共宣合体が得られる。この場合、逆に一般式 (1) あ いば (2) で表される電荷輸送能を有するジオールか ら誘導されるビスクロロホーメートと一般式 (7) で表 砂薄がなるビスクロロホーメートと一般式 (7) で表
- (6) で妻される繰り返し単位からなる交互共重合体が 得われる。又、これらピスクロロホーメートとジオール との縮合反応の際、ピスクロロホーメート及びジオール を複数使用することによりランダム交互共重合体が得ら れる。

されるジオールとの縮合反応によっても同様に一般式

【0057】ハロゲン化カルボニル化合物や、クロロホーメートを用いる方法において、界面重合で行う場合には、ジオールのアルカリ水溶液と水に対して実質的に不溶性であり、且つ、ボリカーボネート樹脂を溶解する有機溶媒との2相間で炭酸誘導体及び触媒の存在下に反応を行う。この際、高速慢針や乳化物質の添加によって反応媒体を乳化させて行うことによって短時間で分子量。方 布の狭いボリカーボネート接脂を得ることができる。

ルカリ水溶液に用いる塩基としてはアルカリ金属または アルカリ土類金属であり、通常、水酸化ナトリウム、水 酸化カリウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸ナ トリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナ トリウム等の炭酸塩等である。これらの塩基は単独で使 用してもよく、また、複数併用してもよい。好ましい塩 基は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである。ま た、使用される水は蒸留水、イオン交換水が好ましい。 有機溶媒は、例えば、ジクロロメタン、1, 2-ジクロ ロエタン、1、2-ジクロロエチレン、トリクロロエタ 10 第3級アミンおよびピリジンが使用される。また、反応 ン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン等の脂肪族 ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼ ン等の芳香族ハロゲン化炭化水素、又は、それらの混合 物である。又、それらにトルエン、キシレン、エチルベ ンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、シクロヘキサン 等の脂肪族炭化水素等を混合した有機溶媒でもよい。有 機溶媒は、好ましくは、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳 香族ハロゲン化炭化水素であり、より好ましくは、ジク ロロメタン又はクロロベンゼンである。

【0058】ポリカーボネート樹脂の製造時に使用され 20 るポリカーボネート生成触媒は、3級アミン、4級アン モニウム塩、3級ホスフィン、4級ホスホニウム塩、含 窒素複素環化合物及びその塩、イミノエーテル及びその 塩、アミド基を有する化合物等である。ポリカーボネー ト生成触媒の具体例は、トリメチルアミン、トリエチル アミン、トリーnープロピルアミン、トリーnーへキシ ルアミン、N. N. N' . N' -テトラメチル-1. 4 ーテトラメチレンジアミン、4ーピロリジノピリジン、 N. N' -ジメチルピペラジン、N-エチルピペリジ ン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベン 30 ジルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラメチル アンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブ ロマイド、フェニルトリエチルアンモニウムクロライ ド、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、 ジフェニルブチルホスフィン、テトラ (ヒドロキシメチ ル) ホスホニウムクロライド、ベンジルトリエチルホス ホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウ ムクロライド、4ーメチルピリジン、1ーメチルイミダ ゾール、1、2 - ジメチルイミダゾール、3 - メチルピ リダジン、4,6-ジメチルピリミジン、1-シクロへ 40 キシルー3、5-ジメチルピラゾール、2、3、5、 6. ーテトラメチルピラジン等である。ポリカーボネー ト生成触媒は、好ましくは、3級アミンであり、より好 ましくは、総炭素数3~30の3級アミンであり、特に 好ましくは、トリエチルアミンである。これらのポリカ ーボネート生成触媒は単独で使用してもよく、また、複 数併用してもよい。これらの触媒は、ホスゲンやビスク ロロホーメート体等の炭酸誘導体を反応系に加える前、 及び又は、加えた後に添加することができる。

化を防ぐためにハイドロサルファイト等の酸化防止剤を 加えても良い。反応温度は通常0~40℃、反応時間は 数分~5時間であり、反応中のpHは通常10以上に保 つことが好ましい。

【0060】一方、溶液重合で行う場合は、ジオールを 溶媒に溶解し、脱酸剤を添加し、これにピスクロロホー メート又は、ホスゲン又は、ホスゲンの多量体を添加す ることにより得られる。脱酸剤としては、トリメチルア ミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンのような に使用される溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、 ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタ ン、トリクロロエチレン、クロロホルムなどのハロゲン 化炭化水素およびテトラヒドロフラン、ジオキサンなど の環状エーテル系の溶媒及びピリジンが好ましい。反応 温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間であ

【0061】又、エステル交換法によっても製造され る。この場合、不活性ガス存在下にジオールとピスアリ ールカーボネートを混合し、通常減圧下120~350 ℃で反応させる。減圧度は段階的に変化させ、最終的に は1mmHg以下にして生成するフェノール類を系外に 留去させる。反応時間は通常1~4時間程度である。 【0062】又、必要に応じて酸化防止剤を加えてもよ い。ビスアリールカーボネートとしてはジフェニルカー ポネート、ジーpートリルカーボネート、フェニルーp ートリルカーボネート、ジーp - クロロフェニルカーボ ネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられる。

【0063】以上すべての重合操作において分子量を調 節するために分子量調節剤として末端停止剤を用いるこ とが望ましく、従って、本発明で使用されるポリカーボ ネート樹脂の末端には停止剤にもとづく置機基が結合し てもよい。使用される末端停止剤は、1価の芳香族ヒド ロキシ化合物、1個の芳香族ヒドロキシ化合物のハロホ ーメート誘導体、1価のカルボン酸または1価のカルボ ン酸のハライド誘導体である。1価の芳香族ヒドロキシ 化合物は、例えば、フェノール、pークレゾール、oー エチルフェノール、pーエチルフェノール、pーイソブ ロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、 p-クミルフェノール、p-シクロヘキシルフェノー ル、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、 2, 4-キシレノール、p-メトキシフェノール、p-ヘキシルオキシフェノール、p-デシルオキシフェノー ル、oークロロフェノール、m-クロロフェノール、p ークロロフェノール、pープロモフェノール、ペンタブ ロモフェノール、ペンタクロロフェノール、ローフェニ ルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2, 4 ージ(1'ーメチルー1'ーフェニルエチル)フェノー 【0059】また、アルカリ水溶液中でのジオールの酸 50 4', 4'-トリメチルクロマニル) フェノール、2(4' - メトキシフェニル) - 2 - (4" - ドロキシフェニル) プロパン等のフェノール類またはそれらのア ルカリ金属塩油はびアルカリ土燥金属塩である。1価の 芳香族ヒドロキシ化合物のハロホーメート誘導体は、上配の1価の芳香族ヒドロキシ化合物のハロホーメート誘端体がアルカー

【0064】また、1価のカルボン酸は、例えば、酢 酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、ヘプタ ン酸、カプリル酸、2,2-ジメチルプロピオン酸、3 ーメチル酪酸、3,3-ジメチル酪酸、4-メチル吉草 10 酸、3、3-ジメチル吉草酸、4-メチルカプロン酸、 3, 5-ジメチルカプロン酸、フェノキシ酢酸等の脂肪 酸類またはそれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類 金属塩、安息香酸、pーメチル安息香酸、pーtert ープチル安息香酸、pープトキシ安息香酸、pーオクチ ルオキシ安息香酸、p-フェニル安息香酸、p-ベンジ ル安息香酸、p-クロロ安息香酸等の安息香酸類または それらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩であ る。 1 価のカルボン酸のハライド誘導体は、上記の 1 価 のカルボン酸のハライド誘導体である。これらの末端封 20 止剤は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよ い。末端封止剤は、好ましくは、1個の芳香族とドロキ シ化合物であり、より好ましくは、フェノール、p-t ertープチルフェノールまたはpークミルフェノール である。

【0065】又、機械的特性を改良するために重合時に 分岐化剤を少量加えることもできる。使用される分岐化 剤は、芳香族性ヒドロキシ基、ハロホーメート基、カル ボン酸基、カルボン酸ハライド基または活性なハロゲン 原子等から選ばれる反応基を3つ以上(同様でも異様で 30 もよい)有する化合物である。分岐化剤の具体例は、フ ロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-ト リス(4'ーヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン。 4. 6-ジメチルー2. 4. 6-トリス (4'-ヒドロ キシフェニル) ヘプタン、1, 3, 5-トリス (4'-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1、1、1-トリス (4'-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2-ト リス (4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、α、α、 α'-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-エチ ルー4-イソプロピルベンゼン、2,4-ビス[α-メ チル-α-(4'-ヒドロキシフェニル) エチル] フェ ノール、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(2". 4" -ジヒドロキシフェニル) プロバン、トリ ス(4-ヒドロキシフェニル) ホスフィン、1, 1, 4、4ーテトラキス(4'ーヒドロキシフェニル)シク ロヘキサン、2, 2-ビス[4', 4'-ビス(4"-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル] プロパン、a、 α. α'. α'-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニ ル) -1, 4-ジエチルベンゼン、2, 2, 5, 5, -テトラキス (4'ーヒドロキシフェニル)・ヘキサン.

1, 1, 2, 3ーテトラキス (4'ーヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4ービス (4', 4"ージとドロキシトリフェニルメチル) ベンゼン、3, 3', 5, 5'ーテトラヒドロキシジフェニルエーテル、3, 5ージとドロキシ安島香酸、3, 5ービス (クロロカルボニルオキシ) 安島香酸、4ーヒドロキシノフタル酸、5ークロロカルボニルオキシフタル酸、5ークロロカルボニルオキシフタル酸、5ークロロカルボニルオキシフタル酸、5ークロロカルボニルオキシアメル酸クロライド等である。これらの分岐化剤は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。

【0066】以上のようにして得られたポリカーボネート樹脂は重合中に使用した触媒や酸化防止利、又、先生ののジオールを実際体列、、、重合中に発生した無機生物で成分すールを実際体列、、、重合中に発生した無機生のポリカーボネート樹脂ハンドブック(編者:本間精生の方法を使用できる。本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の好ましい分子量は、ポリスチレン検験数平均今日間000~50000であり、より好ましたの方法でしたがって製造された芳香族ポリカーボネート樹脂によ、必要に応じて酸化防止利、光安定利、熱安定利、

【0067】一般式(1)、(2)のジフェニル化合物 におけるAr:の債換もしくは無置機のアリール基とし ては以下のものを挙げることができる。フェニル基、ナ フチル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ピレニ ル基、フルオレニル基、9、9-ジメチル-2-フルオ レニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレ ニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、 5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテニリデンフェニ ル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベン ゾフラニル基、カルバゾリル基、ピリジニル基、ピロリ ジル基、オキサゾリル基等が挙げられ、これらは上述し た置換もしくは無置換のアルキル基、上述した置換もし くは無置換のアルキル基を有するアルコキシ基、及びフ ッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲ ン原子、下記一般式で表されるアミノ基を置換基として 40 有していてもよい。

[0068] 【化301

【0069】 [式中、R"、R"はR"で定義される置 換もしくは無置換のアルキル基、R"で定義される置象 もしくは無置換のアリール基を表すと共にア"とR"が 共同で環を形成したり、アリール基上の決案原子と大同 50 で霞を形成してわよい。(このようた鬼体側としてせべ

23 リジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられ る。)]

【0070】Ar:、Ar:は上記Ar:で示したアリー ル基から誘導される2価基。

Z:フェニレン、ナフチレン、ビフェニリレン、ターフ ェニリレン、ピレンー1、6ージイル、フルオレンー 2、7-ジイル、9、9-ジメチルフルオレン-2、7 ージイル、チオフェンー2,5-ジイル、フランー2, 5-ジイル、N-エチルカルバゾール-3、6-ジイル 等が挙げられこれらは置換もしくは無置機のアルキル 10 基、置換もしくは無置換のアルコキシ基およびハロゲン 原子を置換基として有しても良い。

【0071】 ZにおけるAr,; フェニレン、ナフチレ ン、ピフェニリレン、ターフェニリレン等が挙げられこ れらは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは 無置換のアルコキシ基およびハロゲン原子を置換基とし て有しても良い。

【0072】一般式(7)のXが脂肪族の2価基、環状 脂肪族の2価基である場合のジオールの代表的具体例 は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ 20 エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテ トラメチレンエーテルグリコール、1、3-プロパンジ オール、1、4ーブタンジオール、1、5ーペンタンジ オール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1、 6-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、 1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオー ル、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオー ル、1、11-ウンデカンジオール、1、12-ドデカ ンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチルー パンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオー ル、2、2 -ジメチル-1、3 -プロパンジオール、 1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキ サンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノー ル、2、2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プ ロパン、キシリレンジオール、1,4-ビス(2-ヒド ロキシエチル) ベンゼン、1、4ービス (3-ヒドロキ シプロピル) ベンゼン、1、4-ビス(4-ヒドロキシ ブチル) ベンゼン、1、4-ビス (5-ヒドロキシベン チル)ベンゼン、1、4ービス(6-ヒドロキシヘキシ 40 ル) ベンゼン、イソホロンジオール等である。

【0073】またYは一つ以上の炭素数1~10のアル キレン基と一つ以上の酵素原子及び硫黄原子から構成さ れる2価基の具体例としてはOCH2CH2O、OCH2 CH2 OCH2 CH2 O, OCH2 CH2 OCH2 CH2 OC H: CH: O, OCH: CH: CH: O, OCH: CH: CH: CH2 O, OCH2 CH2 CH2 CH2 CH2 CH2 CH2 O, OC O, CH2 CH2O, CHE tO CHE tO, CHCH3 O, SCH2OCH2S, CH2OCH2, OCH2OCH2 50

O, SCH2CH2OCH2OCH2CH2S, OCH2CH CH2OCH2CHCH3O, SCH2S, SCH2CH 2 S. SCH2 CH2 CH2 CH2 CH2 CH2 S. SCH2 C H: SCH: CH: S. SCH: CH: OCH: CH: OCH: CH: S等が挙げられる。

【0074】また炭素原子数3~12の分岐状のアルキ レン基に修飾する置換基としては置換もしくは無置換の アリール基またはハロゲン原子が挙げられる。

【0075】これらの中で、置換もしく無置換のアルキ ル基、置換もしくは無置換のアリール基はいずれも本発 明中で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、置 換もしくは無置換のアリール基と同様である。又、

 Z^1 、 Z^2 が置換もしくは無置換の脂肪族の2価基である 場合としてはXが脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基 である場合のジオールからヒドロキシ基を除いた2価基 を挙げることができる。又、2¹、2²が置換もしくは無 置換のアリレン基である場合としては本発明中で定義さ れた置換もしくは無置換のアリール基から誘導される2 価基を挙げることができる。

【0076】これらXが芳香族の2価基である場合の好 ましいジオールの代表的具体例としては、ビス (4-ヒ ドロキシフェニル) メタン、ビス(2-メチルー4-ヒ ドロキシフェニル) メタン、ビス (3-メチル-4-ヒ ドロキシフェニル) メタン、1、1-ビス(4-ヒドロ キシフェニル) エタン、1、2ーピス (4~ヒドロキシ フェニル) エタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フ エニルメタン、ピス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェ ニルメタン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) 1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 3-プロ 30 -1-フェニルエタン、1, 3-ピス (4-ヒドロキシ フェニル) -1, 1-ジメチルプロバン、2、2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4-ヒド ロキシフェニル) -2- (3-ヒドロキシフェニル) プ ロバン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2 ーメチルプロパン、2、2ービス(4ーヒドロキシフェ ニル) ブタン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニ ル) -3-メチルプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキ シフェニル) ペンタン、2、2ーピス(4ーヒドロキシ フェニル) -4-メチルペンタン、2、2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、4、4ービス (4ーヒ ドロキシフェニル) ヘプタン、2、2-ビス(4-ヒド ロキシフェニル) ノナン、ビス (3.5-ジメチルー4 ーヒドロキシフェニル) メタン、2, 2ービス (3ーメ チルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、2、2ービ ス (3-イソプロビル-4-ヒドロキシフェニル) プロ パン、2、2-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロ キシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-tert ープチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2、2 ービス (3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニ ル) プロパン、2、2ービス (3ーアリルー4ーヒドロ

-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス (3、5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパ ン、2、2-ビス(3-クロロー4-ヒドロキシフェニ ル) プロパン、2、2-ビス(3、5-ジクロロー4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ブ ロモー4ーヒドロキシフェニル) プロバン、2、2ービ ス(3,5-ジプロモー4-ヒドロキシフェニル)プロ パン、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)へキサ フルオロプロパン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェ 10 ニル) シクロペンタン、1、1-ビス(4-ヒドロキシ フェニル) シクロヘキサン、1.1-ピス(3-メチル -4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1、1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シ クロヘキサン、1、1-ビス(3、5-ジクロロー4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1、1ービス (4-ヒドロキシフェニル) -3.3.5-トリメチル シクロヘキサン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニ ル) シクロヘプタン、2、2-ビス(4-ヒドロキシフ ェニル) ノルボルナン、2、2-ビス(4-ヒドロキシ 20 フェニル) アダマンタン、4、4'ージヒドロキシフェ ニルエーテル、4、4'ージヒドロキシー3、3'ージ メチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、1、3-ビス (4-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、1、4-ビス (3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、4、4'-ジ ヒドロキシジフェニルスルフィド、3、3'ージメチル -4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3. 3', 5, 5'-テトラメチルー4, 4'-ジヒドロキ シジフェニルスルフィド、4、4'-ジヒドロキシジフ 30 ェニルスルホキシド、3、3'ージメチルー4、4'ー ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4、4'ージヒ ドロキシジフェニルスルホン、3、3'ージメチルー 4. 4' -ジェドロキシジフェニルスルホン、3、3' ージフェニルー4、4'ージヒドロキシジフェニルスル ホン、3、3'ージクロロー4、4'ージヒドロキシジ フェニルスルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケ トン、ビス (3-メチルー4-ヒドロキシフェニル) ケ トン、3, 3, 3', 3'ーテトラメチルー6, 6'ー ジヒドロキシスピロ (ビス) インダン、3,3',4, 4'-テトラヒドロー4, 4, 4', 4'-テトラメチ ルー2. 2' -スピロビ (2H-1-ベンゾピラン) -7. 7'ージオール、トランスー2, 3ーピス (4ーヒ ドロキシフェニル) -2-ブテン、9、9-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9、9ービス (4-ヒドロキシフェニル) キサンテン、1、6-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 6 -ヘキサンジオン、α. α , α' , α' - \mathcal{F} h - $\forall \nu \in (1, 1)$ a'ーテトラメチルーα, a'ービス(4-ヒドロキシ 50 である。ここでの芳香族ポリカーボネート樹脂は単独で

フェニル) -m-キシレン、2、6-ジヒドロキシジベ ンゾーp -ジオキシン、2、6 - ジヒドロキシチアント レン、2、7-ジヒドロキシフェノキサチイン、9、1 0-ジメチルー2、7-ジヒドロキシフェナジン、3、 6-ジヒドロキシジベンゾフラン、3、6-ジヒドロキ シジベンプチオフェン、4、4'ージヒドロキシビフェ ニル、1、4-ジヒドロキシナフタレン、2、7-ジヒ ドロキシピレン、ハイドロキノン、レゾルシン、4-ヒ ドロキシフェニルー4ーヒドロキシベンゾエート、エチ レングリコールーピス (4-ヒドロキシベンゾエー ト)、ジエチレングリコールービス(4-ヒドロキシベ ンゾエート)、トリエチレングリコールービス (4-ヒ ドロキシベンゾエート)、p-フェニレンービス(4-ヒドロキシベンゾエート)、1、6-ビス(4-ヒドロ キシベンゾイルオキシ) - 1 H. 1 H. 6 H. 6 H - パ ーフルオロヘキサン、1、4ービス(4ーヒドロキシベ ンゾイルオキシ) -1H, 1H, 4H, 4H-パーフル オロブタン、1、3-ビス(4-ヒドロキシフェニル) テトラメチルジシロキサン、フェノール変性シリコーン オイル等が挙げられる。又、ジオール2モルとイソフタ ロイルクロライド又はテレフタロイルクロライド1モル との反応により製造されるエステル結合を含む苦香能ジ オール化合物も有用である。

[0077]

くに用いることができる。

【発明の実施の形態】以上本発明の電子写直用感光体に 使用される電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂の 構造について説明してきたが、このものを感光層中に含 有させる実施形態について以下に説明する。 【0078】本発明の感光体の断面図を図1~図6に示

す。本発明の感光体は前記のような芳香族ポリカーボネ ート樹脂の1種または2種以上を感光層2(21, 2'', 2''', 2'''', 2'''') に含有 させたものであるが、これらの応用の仕方によって図 1、図2、図3、図4、図5あるいは図6に示したごと

【0079】図1における感光体は導電性支持体1上に 増感染料及び芳香族ポリカーボネート樹脂、場合により 結合剤(結着樹脂)よりなる感光層2が設けられたもの である。ここでの芳香族ポリカーポネート樹脂は光導電 40 性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成及 び移動は芳香族ポリカーボネート樹脂を介して行われ る。しかしながら、芳香族ポリカーボネート樹脂は光の 可視領域においてほとんど吸収を有していないので、可 視光で画像を形成する目的のためには、可視領域に吸収 を有する増感染料を添加して増盛する必要がある。 【0080】図2における感光体は導電性支持体1上に 電荷発生物質3を電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボ ネート樹脂単独あるいは結合剤と併用してなる電荷輸送

媒体4の中に分散せしめた感光層2'が設けられたもの

あるいは結合剤との併用で重荷輸送媒体を形成し、一 方、電荷発生物質3 (無機又は有機顔料のような電荷発 生物質)が電荷担体を発生する。この場合、電荷輸送媒 体4は主として電荷発生物質3が発生する電荷担体を受 入れ、これを輸送する作用を担当している。そしてこの 感光体にあっては電荷発生物質と芳香族ポリカーボネー ト樹脂とが、互いに主として可視領域において吸収波長 領域が重ならないというのが基本的条件である。これは 電荷発生物質3に電荷担体を効率よく発生させるために は、電荷発生物質表面まで光を透過させる必要があるか 10 らである。一般式 (3) 、 (4) あるいは (6) で表さ れる構成単位を含有する芳香族ポリカーボネート樹脂は 波長600nm以上にほとんど吸収がなく、一般に可視 領域から近赤外領域の光線を吸収し、電荷担体を発生す る電荷発生物質3とを組合せた場合、特に有効に電荷輸 送物質として働くのがその特長である。なお、上記電荷 輸送媒体4中に低分子電荷輸送物質を含有させてもよ W.

【0081】図3における感光体は導電性支持体1上に 電荷発生物質3を主体とする電荷発生層5と、電荷輸送20 能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する電荷 輸送層4との積層からなる感光層2''が設けられたも のである。この感光体では電荷輸送層4を透過した光が 電荷発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起 こり、一方電荷輸送層4は電荷担体の注入を受け、その 輸送を行うもので、光減衰に必要な電荷担体の発生は電 荷発生物質3で行われ、また電荷担体の輸送は電荷輸送 層4で行われる。こうした機構は図2に示した感光体に おいてした説明と同様である。

【0082】なお電荷輸送層4は本発明の芳香族ポリカ 30 ーボネート樹脂単独あるいは結合剤との併用で形成され る。また電荷発生効率を高めるために、電荷発生層5に 本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂を含有させてもよ い。同様の目的で感光層 2 ' ' 中に低分子電荷輸送物質 を併用してもよい。後述の感光層2'''~ 2'''' についても同様である。

【0083】図4における感光体は電荷輸送層4上に保 護層6を設けたものである。本構成の場合は電荷輸送層 4上に本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂あるいは結 合剤との併用で保護層が形成される。当然のことなが ら、従来多く使用されている低分子分散型電荷輸送層 上 への形成が効果的である。なお図2に示した感光層2* 上へ同様に保護層が設けられてもよい。

【0084】図5における感光体は図3の電荷発生層5 と芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する電荷輸送層 4 の積層順を逆にしたものであり、その電荷担体の発生及 び輸送の機構は上記の説明と同様にできる。この場合機 械的強度を考慮し図6のように電荷発生層5の上に保護 層6を設けることもできる。

1に示した感光体であれば、電荷輸送能を有する芳香族 ポリカーボネート樹脂の1種または2種以上あるいはそ れと結合剤と併用して溶解し、更にこれに増感染料を加 えた液をつくり、これを導電件支持体1上に途布し乾燥 して感光層2を形成すればよい。

【0086】感光層の厚さは3~50 µm、好ましくは 5~40 μmが適当である。感光層 2 に占める芳香族ポ リカーボネート樹脂の量は30~100重量%であり、 又、感光層2に占める増減染料の量は0.1~5重量 %、好ましくは0.5~3重量%である。増感染料とし てはブリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチ ルパイオレット、クリスタルパイオレット、アシッドバ イオレット6 Bのようなトリアリールメタン染料、ロー ダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラ、 エオシンS、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレ セインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのよう なチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料が挙げ Sh5.

【0087】又、図2に示した感光体を作製するには、

1種又は2種以上の電荷輸送能を有する芳香族ポリカー ボネート樹脂あるいは結合剤を併用し溶解した溶液に電 荷発生物質3の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持 体1上に塗布し乾燥して感光層2'を形成すればよい。 【0088】 感光層2'の厚さは3~50 um、好まし くは5~40 μmが適当である。感光層 2'に占める電 荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂の量は4 0~100重量%であり、又、感光層2'に占める電荷 発生物質3の量は0.1~50重量%、好ましくは1~ 20重量%である。電荷発生物質3としては、例えばセ レン、セレンーテルル、硫化カドミウム、硫化カドミウ ムーセレン、αーシリコンなどの無機材料、有機材料と しては例えばシーアイピグメントブルー25(カラーイ ンデックスCI21180)、シーアイピグメントレッ ド41 (CI21200)、シーアイアシッドレッド5 2 (CI45100)、シーアイベーシックレッド3 (CI45210)、カルバゾール骨格を有するアゾ顔 料(特開昭53-95033号公報に記載)、ジスチリ ルベンゼン骨格を有するアゾ顔料 (特開昭53-133 445号公報)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ 顔料(特開昭53-132347号公報に記載)、ジベ ンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2 1728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有す るアプ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、 フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22 834号公報に記載)、ビススチルベン骨格を有するア プ顔料 (特開昭54-17733号公報に記載)、ジス チリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭 54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾー ル骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-14967号公 【0085】実際に本発明の感光体を作製するには、図 50 報に記載)などのアゾ顔料、例えばシーアイバットブラ

ウン5 (C173410)、シーアイバットダイ (C173030) などのインジコ系顔料、アルゴスカーレット B (バイエル社製)、インダンスレンスカーレット R (バイエル社製) などのペリレン系顔料などが挙げられる。フタロシアニン顔料としては、下記式で表されるフタロシアニン骨格を有する化合物で、M (中心全魔) は、金属および無金属 (水素) の元素があげられる。【0089】

【0090】ここであげられるM (中心金属) は、H. Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, S c, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, R u, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, B a, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, T1, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, E u, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, L u、Th、Pa、U、Np、Am等の単体、もしくは酸 化物、塩化物、フッ化物、水酸化物、臭化物などの2種 以上の元素からなる。中心金属は、これらの元素に限定 されるものではない。本発明におけるフタロシアニン骨 格を有する電荷発生物質とは、少なくとも一般式 (N) の基本骨格を有していればよく、2量体、3量体など多 量体構造を持つもの、さらに高次の高分子構造を持つも 30 のでもかまわない。また基本骨格に様々な覆線基がある ものでもかまわない。

【0091】これらの様々なフタロシアニンのうち、中 心金属にTi○を有するオキソチタニウムフタロシアニ ン、Hを有する無金属フタロシアニンは、感光体特性的 に、特に好ましい。

【0092】またこれらのフタロシアニンは、機々な結晶系を持つことも知られており、例えばオキソチタニウムフタロンアニンの場合、α、β、γ等の、メモッ・領のでいる。同じ中心金属を持つフタロシアニンにおいても、結晶系が変わることにより、種々の特性も変化する。その中で、感光体特性も、このような結晶系変化に伸い、変化することが報告されている。(電子写真学会語 第29巻 第4号(1990)) このことから、各フタロシアニンは、感光体特性的に、最適法結晶系が存在し、特にオキソチタニウムフタロシアニンにおいては、ソ型の結晶系が望ましい。

【0093】また、これらの電荷発生物質は、フタロシアニン骨格を有する電荷発生物質を2種以上混合してい 50

てもかまわない。さらにそれ以外の電荷発生物質と混合 していてもかまわない。この場合に混合する電荷輸送物 質としては、無機系材料及び有機系材料があげられる。 【0094】更に図3に示した感光体を作製するには、 導電性支持体1に電荷発生物質を真空蒸着するか、ある いは電荷発生物質の微粒子3を必要によって結合剤を溶 解した適当な溶媒中に分散した分散液を途布し乾燥する かして、更に必要であればバフ研磨などの方法によって 表面仕上げ、膜厚調整などを行って電荷発生層5を形成 10 し、この上に1種又は2種以上の電荷輸送能を有する芳 香族ポリカーボネート樹脂あるいは結合剤と併用し溶解 した溶液を塗布し乾燥して電荷輸送層4を形成すればよ い。なおここで電荷発生層5の形成に用いられる電荷発 生物質は、前記の感光層2'の説明と同じものである。 【0095】電荷発生層5の厚さは5 u m以下、好まし くは2μm以下であり、電荷輸送層4の厚さは3~50 μm、好ましくは5~40 μmが適当である。電荷発生 層5が電荷発生層物質の微粒子3を結合剤中に分散させ たタイプのものにあっては、電荷発生物質の微粒子3の 電荷発生層5に占める割合は10~100重量%、好主 しくは50~100重量%程度である。又、電荷輸送層 4に占める電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂の 量は40~100重量%である。

【0096】なお、図3における感光層2''に低分子 電荷輸送物質を含有してもよいことは前記のとおりであ るが、ここに用いられる該電荷輸送物質としては下記の ものが挙げられる。オキサゾール誘導体、オキサジアゾ ール誘導体(特開昭52-139065号、同52-1 39066号公報に記載)、イミダゾール誘導体、トリ フェニルアミン誘導体 (特開平3-285960号公報 に記載)、ベンジジン誘導体(特公昭58-32372 号公報に記載)、α-フェニルスチルベン誘導体(特開 昭57-73075号公報に記載)、ヒドラゾン誘導体 (特開昭55-154955号、同55-156954 号、同55-52063号、同56-81850号など の公報に記載)、トリフェニルメタン無道体(特公図5 1-10983号公報に記載)、アントラセン誘導体 (特開昭51-94829号公報に記載)、スチリル誘 導体(特開昭56-29245号、同58-19804 3号各公報に記載)、カルバゾール誘導体(特開昭58 -58552号公報に記載)、ピレン誘導体(特開平2 -94812号公報に記載) など。

【0097】図4に示した感光体を作成するには、図3 に示した感光体上に本発明の電荷輸送能を有する芳香族 ボリカーボネー 機能を単独であるいは結合剤と併用し て溶解し塗布し、乾燥して、保護層 6 が設けられる。保 護層の厚さは0.15~10 μ mが好ましい。保護層 6 中に占める本発明の芳香族ポリカーボネート機能の量は 40~100重量%である。

【0098】図5に示した感光体を作成するには導電性

支持体1上に電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネー ト樹脂あるいは結合剤と併用し溶解した溶液を塗布し、 乾燥して電荷輸送層4を形成したのち、この電荷輸送層 の上に電荷発生層物質の微粒子を必要によって結合剤を 溶解した溶媒中に分散した分散液をスプレー塗工等の方 法で途布彭燥して電荷発生展5を形成すればよい、電荷 発生層あるいは電荷輸送層の量比は図3で説明した内容 と 同様である。

【0099】このようにして得られた感光体の電荷発生 層5の上に前述の保護層6を形成することにより、図6 10 融点 115.5~116.5℃ に示す感光体を作成できる。なお、これらのいずれの感 光体製造においても、漢葉性支持体1にはアルミニウム などの金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸 着したプラスチックフィルム、あるいは道電処理を施し た紙などが用いられる。

【0100】又、結合剤としてはポリアミド、ポリウレ タン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリ カーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポ リスチレン、ポリーNーピニルカルパゾール、ポリアク 絶縁性で且つ接着性のある樹脂はすべて使用できる。必 要により可塑剤が結合剤に加えられているが、そうした 可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタ リン、ジブチルフタレートが例示できる。また必要に応 じて酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、滑剤などの添加 剤を加えることができる。

【0101】更に以上のようにして得られる感光体には 導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層叉は バリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられ る材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化 30 シ) トリフェニルアミン 6.30gを得た。 アルミニウム、酸化チタンなどであり、また膜厚は1μ m以下が好ましい。

【0102】本発明の戯光体を用いて複写を行うには、 感光面に帯電、露光を施した後、現像を行い必要によっ て紙などへ転写を行う。本発明の感光体は感度が高く、 また耐久性に優れている。

【0103】以下、実施例により本発明を説明する。な お、下記実施例において、部はすべて重量部である。

pートルイジン2.54g、4-ヨード-4'-メトキ 40 【表1】 シジフェニルエーテル17.0g、無水炭酸カリウム

7. 20gおよび銅粉0. 83gをニトロベンゼン40 mlに採り窒素気流下9時間加熱遅流した。室温まで放 冷後不溶部を濾過除去した後、溶媒を減圧下留去し淡褐 色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処 理(溶離液: トルエン/n-ヘキサン=5/1 vo した後エタノールートルエンの混合溶媒から再結 晶して無色板状晶の4-メチル-4', 4''-ビス (4-メトキシフェノキシ) トリフェニルアミン3.8 7gを得た。

元素分析值(%)実測值(計算值) C78, 54 (78, 69) H5, 77 (5, 82) N2. 69 (2. 78) ¹H-NMR (CDCl₂) : δ (ppm) 2, 29 (CH₂, 3H), 3, 78 (OCH₂, 6 H), 6, 82~7, 04 (Aromatic, 20

[0104] 実施例2

H) .

4-メチルー4'、4''-ピス(4-メトキシフェノ リルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、 20 キシ) トリフェニルアミン 7.90gを乾燥塩化メチレ ン50mlに溶解しこれに窒素気流下、三臭化ホウ素 8. 40gを塩化メチレン25mlに溶解した溶液を0 ~-3℃で50分を要して適下した。適下後室温にて3 0分撹拌した後、水を加え酢酸エチルで抽出し有機層を 5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、ついで水洗した のち溶媒を減圧下留去し淡褐色の油状物を得た。これを シリカゲルカラムクロマト処理 (溶離液:トルエン/酢 酸エチル=5/1 vol.) して無色ガラス質の4-メチルー4'、4''ービス(4ーヒドロキシフェノキ

> 元素分析値(%)実測値(計算値) C78. 00 (78. 29) H5. 33 (5. 31) N2. 81 (2. 95)

赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)を図7に示した。 【0105】実施例3~5

実施例1の方法に準じてジメトキシ体を得、ついで実施 例2の方法に準じて表1に示すジフェノール化合物を得 た。

[0106]

34

30X I					
実施例 No.	ジフェノール化合物	融点(C)	元寨分析 C	(%) 実測値 H	(計算値) N
3		150.5~152.0	80, 76 (80, 42)	4.96(5.07)	2.55(2.61)
4 (()-0-()-N-()-0-()-OH) ₂	ガラス質	77.74(78.09)	4.90(4.93)	2.37(2.53)
5	(C)-(C)-N-(C)-O-(C)OH)2	127.2	80, 50 (80, 42)	5.12(5.07)	2.47(2.61)

【0107】実施例6

N, N' ~ビス [4- (4-メトキシフェノキシ) フェ ニル] ジフェニルエーテルー4, 3'ージアミン8.6 2g、ヨードベンゼン50.0g、炭酸カリウム15. 5 gおよび銅粉0.96 gを窒素気流下18時間加熱還 流した。室温まで放冷後不溶部を濾過除去した後、溶粧 を減圧下留去し淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲ ルカラムクロマト処理(溶離液; トルエン/n-ヘキサ ン=4/1 vol.) して無色油状物のN. N' -ジ フェニルーN、N'ービス「4-(4-メトキシフェノ キシ)フェニル]ジフェニルエーテルー4、3'ージア ミン9.8gを得た。赤外吸収スペクトル (液膜法) で は1220cm1、1040cm1にエーテルの伸縮振 動が認められた。

【0108】実施例7

実施例6で得られたジメトキシ体9.8gを乾燥塩化メ チレン50mlに溶解し窒素気流下、三臭化ホウ素6. 56gを塩化メチレン20m1に溶解した溶液を0~2 ℃で40分を要して滴下した。滴下後室還にて4時間撹 拌した後、水を加え有機層を水、5%炭酸水素ナトリウ ム水溶液、ついで水洗したのち溶媒を減圧下留去し漆褐 色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト机 理(溶離液: トルエン/酢酸エチル=5/1 vo 1.) して無色ガラス質のN, N'ージフェニルーN, $N' - \forall x [4 - (4 - \forall r + b)]$ ル] ジフェニルエーテルー4、3' ージアミン6、12 gを得た。

元素分析値(%)実測値(計算値)

- C79. 86 (79. 97) H5. 06 (5. 04) N3. 59 (3. 89)
- 赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法)を図8に示した。 【0109】実施例8
- N. N' -ジフェニルベンジジン7. 40g、4-ヨー ドー3'-メトキシジフェニルエーテル16.00g、

炭酸カリウム15.43gおよび活性化銅粉末0.78 gをオルトジクロロベンゼン45mlに採り、窒素気流 下水を系外に除きながら30時間加熱還流した。室温ま 20 で放令した後、濾過助剤を用いて不溶部を除去し濾液を 滅圧下乾固した後、シリカゲルカラムクロマト処理(溶 離液:トルエン/ヘキサン=4/1) し無色粉末のN、 N' -ジフェニル-N, N' -ビス「4-(3-メトキ

シフェノキシ) フェニル] ベンジジン13.40gを得 t.

ガラス質

元素分析値(%)実測値(計算値) C81. 82 (81. 93) H5. 73 (5. 51) N3. 52 (3. 82)

30 赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法)を図9に示した。 【0110】実施例9

実施例8で得られたN、N'ージフェニル-N、N'-ビス [4-(3-メトキシフェノキシ) フェニル] ベン ジジンを実施例7で示した方法に準じて脱メチル化を実 施しN, N' -ジフェニル-N, N' -ビス [4~(3 ーヒドロキシフェノキシ)フェニル]ベンジジンを得 た。

融点 212.0°C (TG-GTA 吸熱ピーク) 元素分析值(%)実測值(計算值)

40 C81. 52 (81, 79) H5. 02 (5, 16) N3. 78 (3. 98)

赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法)を図10に示し た。

【0111】実施例10~14

実施例8に準ずる方法によりジメトキシ体を得、ついで 実施例9の方法に準じて表2に示すジフェノール化合物 を得た。

[0112] 【表2】

融点

	表2	0			36	
実施例 No.	ジフェノール化合物		验点 (*C)	元景分析(%) C	実別値 (計算値) 計	N
1	HO-Q-O-M-Q	Ф-и-Ф-о-Ф-он	232.5 (DSCMMピーク)	81.74(81.79)		3.72(3.98)
1	1 0 0 0	-0-©-14-©-0-©-04 © Ct.,	132.0 (TB-DYA服備ビーク)	79.95(80,19)	5.31(5.38)	3.43(3.74)
12	° HO-OD-0-OD-PH-OD OD OD	сн _а О О О	111.2 (TB-DTAMMピーク)	78.30(78,50)	5.20(5.28)	3.57(3.66)
13	3 H-Q-0-Q-H _C)	ガラス質 (Tg 96.2)	82,31(81.94)	5.44(5.50)	3.70(3.82)
14	, но-Фо-Ф-	©;; ©;; ©;; ©;; ©;; ©;; ©;; ©;;	ガラス党 (Fg 72.2)	82.06(82.08)	5.67(5.63)	3.37(3.68)

【0113】実旅例15

実施例2で得られたジフェノール化合物2.69g、 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ ン1、97gおよび4-tert-ブチルフェノール3 9mgを水酸化ナトリウム2.60gとナトリウムハイ ドロサルファイト83mgを水33m1に溶解した溶液 とともに、窒素気流下20分室温攪拌した。激しく攪拌 しながら20℃にてビス (トリクロロメチル) カーボネ 30 度を併せて表3に示した。 ート2.31gを塩化メチレン28m1に溶解した溶液 を一度に加え15分攪拌を行った後、トリエチルアミン 1滴を加え室温にて1時間攪拌した。内容物を塩化メチ レンで希釈した後、有機層を分液し、これを3%の水酸 化ナトリウム水溶液、2%の塩酸水溶液の順で洗涤1... その後水層の電導度が蒸留水の電導度とほぼ等しくなる まで蒸留水洗浄した。有機層を多量のメタノール中に滴 下し、濾過、乾燥して無色のポリカーボネート樹脂N

o. 1 4.18gを得た。赤外線吸収スペクトル (薄 膜法)を図11に示した。

【0114】表3に分析結果を示した。表中の組成比は 請求項6で示した k および j を表す。また表中の分子量 はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定 したポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分 子量を表す。示差走査熱量測定から求めたガラス転移温

【0115】実施例16~32

実施例15で使用したジフェノール化合物およびジオー ル化合物を表3に示したものに代える他は実施例15に 準じて本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。分 析結果を併せて表3に示した。

[0116]

【表3】

174 2	•	٠	•	_	•	•	•
20							

	, 31							3	38	
关键例***.	使用した タフェノール化会	他用した 物・ジオール化合物	#9 v-0	leit i	数手均分子量 (×104)	資産学期分子員 (×104)	ガラスを移用金	FR96	(X) MONIA	
15	突出 的公司 (2000年)	10-(O)-«O)-a	9,435		4.37	8.85	159.0	77.14		1.54
(MMENo.1)								J17.92		/1.54
		「以同ピスフェノールで	ty's)							
75 (朝鮮%-2)	英格內+記憶化合物	ピスフェノールで	0.300	0.810	4.24	9.45	184.1	77.01	5.24	1.2
.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,								/77.06		/1.20
17 (800010.31	跨越的7犯根化合物	EX72/-42	0,320	089,0	4.13	1.20	153,7	78.02	5.25	1.00
								778.22	Ø.21	12.0
18 (4,418)	突角的 幻觉化合物	ピスフェノールフ	4.199	0.601	5.44	14.14	174.1	78.20	5.18	
								/20,27	₩.22	/1.31
THE CHARGE	突動物 影象化合物	ピスフェノールZ	0,100	0.60)	3.28	9,63	151.0	76,51	6.25	1.00
		n. Ph						/88.27	r5.23	H.40
20 (105(No.4)	ANSERTAN		0.329	0.611	3.84	13,51	132,4	27.88	5.50	1.90
(40000146.0)		W-100-04						/77.8S	/6,28	/1.04
		(な場にスフェノールの)	76)							
21	*****	2372J-42	0.326	0.876	2.50	8.79	184.1			
(#IBNs.7)						4.12	384.1	78.16	5.32 /6.16	/2.00
22	内部押记电化出电	ピスフェノー BC	6.516	0.004	2.76	9.78	140.1	78,50	E.34	
(William)							*****	/78.73	B.48	1.86
22	美国和企业企会协		0.294		3.20	9.10				
(B)(101,0)		но-{О}		v., r 00	4.20	9.35	154.7	79.28	5.00 F.00	1.78
		~-©-}_©- ••						//0.2T	ps.00	/2.00
24	MAN NEGREE	ピスフェノーム2	4,246 (1.786	245	7.24	102.2	78.81		
(808244.10)						1.24	182.3	78.81	5.30	/1.75
26	阿勒斯(0)尼亚北会 (. P77-1-10	9.316 6							71
(Milithia.11)			0.318 6	.044	8.18	0.53	140.6	78.60	8.95	1.70
26	PARTIE RES							/78,4D	16.58	/1.86
(PRING.(2)	ALL THE REAL PROPERTY.	EXTET-NE	0,016 6	1.490	8,01	11.09	167,3	76.16	E.56	1.66
27								[78,36	73.69	39.11
27 (1990): (2)	用於約11記載化合 9	1 2727-8C	0.001 0	.050	4.00	10.02	140.7	77.84	5.78	1.73
								/77.92 /	5.92 /	1.96
20 (PMD to 14)	異點對12記載形象性	ピスフェノール2	8,805 0	.696	1.00	19.56	168.8	77.11	5.40	1.60
						17		<i>[77.49</i>	/5.A5	11.02
25 (2000) (15)	突集例12記載化合作	ピスフェノールロ	0.208 0	.704	9.90	14.74	144.5	76.76	6.67	1,43
								f77.05	JB.57	/1.62
34	福斯門102年代会報		1.1		9.52	29.5	194,8	80.49	4.61	3.61
(MIRRO . 18)		(中をポリマー)							(4.69	/3.A3
31	実務別12記載化会報	ピスフェノールロ	0.594 0	.400	7.17	22.50	186.2	79.87	5.22 .	2.61
(MBNo.17)					-					2.01
92	沖縄門142年北会会	W77-1-10	0,406 B							
Millelo.19)		CA7-7-80	9,766 8		4.60	14.70	165.0	79.14	8,53	234
								<i>[78.71</i>	5.87	/2.50

【0117】実施例33

アルミ板上にメタノール/ブタノール混合溶媒に溶解し たポリアミド樹脂 (CM-8000; 東レ社製) 溶液を ドクタープレードで塗布し、自然乾燥して0.3μmの 中間層を設けた。この上に電荷発生物質として下記式で 表されるピスアゾ化合物をシクロヘキサノンとメチルエ

40 チルケトンの混合溶媒中でボールミルにより粉砕し、得 られた分散液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥し て約0.5μmの電荷発生層を形成した。 [0118]

【化32】

[0119] 次に電荷輸送物質として集密例15で得号 * 体表面でなれた樹脂No.1のポリカーボネート樹脂をジクロロメ タンに溶解し、この溶液を前配電荷発生屋上にドクタープレードで塗布し、自然乾燥し、次いで120℃で20 10 6に示す。 分間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成して感光 な解例3。 ※解例3.

【0120】かくしてつくられた感光体について市販の 静電複写紙試験装置 [(株) 川口電機製作所製SP42 8型]を用いて解析で-6kVのコロナ放電を20秒間 行って帯電せしめた後、感光体の表面電位Vm (V)を 測定1、更に20秒間研究と対象した後、表面電位V。

測定し、更に20秒間暗所に放置した後、表面電位Vo (V)を測定した。次いでタングステンランプ光を感光* *体表面での照度が4.5 luxになるように照射して、Voが1/2になるまでの時間(秒)を求め、震光量E1/2(lux・sec)を算出した。その結果を表まに二十

【0121】実施例34~50

実施例33で用いられた実施例15のポリカーボネート 樹脂の代わりに実施例16~32で得られたポリカーボ ネート樹脂を用いる以外は実施例33と同様に感光体を 作製し、評価した。その結果を表4にまとめて記す。 【0122】

【表4】

突施例No.	ポリカーボネート模菌	-Vm (V)	-Vo (V)	E 1/2 (lux · sec)
33	実施例15 (機動No. 1)	1622	1489	3.92
34	実施例 1 6 (樹脂No. 2)	1512	1375	4.41
3 5	実施例17(樹脂No. 3)	1643	1555	2.75
3 6	実施例18 (樹脂No. 4)	1639	1555	3.04
3.7	実施例19(樹脂No. 5)	1627	1468	2.42
3.6	実施例20 (複動No. 6)	1606	1487	2.47
3 9	実施例21 (表面No. 7)	1422	1201	1.89
40	実施例22 (検贴No. 8)	1462	1265	1.73
4 1	実施例23 (複點No. 9)	1408	1102	1, 78
42	実施例24 (複謝No. 10)	1525	1388	1.73
4 3	災瓶例25 (樹脂No. 11)	1522	1351	1.60
4.4	実施例26 (券獻No. 12)	1551	1410	1, 95
4.5	実施例27(樹脂No. 13)	1579	1446	1.89
4.6	実施例28 (樹脂No. 14)	1414	1174	2.09
4.7	実施例29 (樹脂No. 15)	1446	1229	1.95
48	実施例30 (樹脂No, 16)	1137	889	1. 29
49	実施例31 (樹脂No. 17)	1566	1485	1.68
50	実施例32 (樹樹No. 18)	1619	1476	2, 15

[0123]

【登列の数】 本発明は、主頼に電荷輸送性の情格を有 するポリマー、特にポリカーボネート樹脂において、ト リアリールアミン構造上のアリール基にアリールオキシ 基の二億基を分してカルボールジネキシ基を第入するこ とにより、電子写真感光体としての電気特性および機械の 特性を向上する。又、請求項1、2のジフェノール化合 物は、第三級アミンのアリール基上に直接ではなく、ア リールオキシ基を介した形でヒドロキシル基が置換され ていることから、酸化されにくく、モノマーとしての取 扱い性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の一 例を示す断面図。

【図2】 本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他 の例を示す断面図。 【図3】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他 の例を示す断面図。

【図4】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他 の例を示す断面図。

【図5】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他

の例を示す断面図。 【図 6 】本発明に保わる電子写真用感光体の層構成の他

の例を示す断面図。 【図7】本発明の実施例2の化合物の赤外吸収スペクト

ル図。 【図8】本発明の実施例7の化合物の赤外吸収スペクト

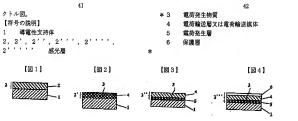
ル図。 【図9】本発明の実施例8の化合物の赤外吸収スペクト

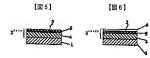
【図10】本発明の実施例9の化合物の赤外吸収スペクトル図。

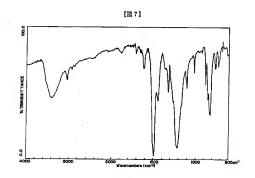
50 【図11】本発明の実施例15の化合物の赤外吸収スペ



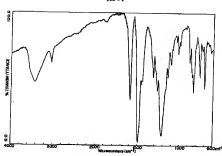
特開 2 0 0 1 - 2 4 7 5 2 5



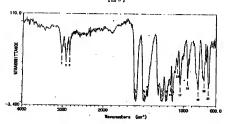




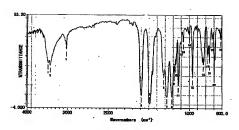




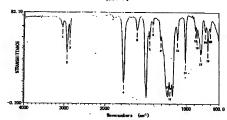
[図9]



【図10】







フロントページの続き

 (51) Int. Cl.'
 識別配号
 FI

 G 0 3 G
 5/07
 1 0 3
 G 0 3 G
 5/07
 1 0 3

 (72) 発明者
 糸井 一清
 (72) 発明者
 鈴鹿
 進

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内 (72)発明者 李 洪国

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

(72)発明者 河村 慎一 東京都大田区中馬込I丁目3番6号 株式 会社リコー内 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2 保土 谷化学工業株式会社内

テーマコート'(参考)

(72)発明者 諸岡 勝宏

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2 保土 谷化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H068 AA13 AA20 BA12 BB26 BB44 4H006 AA01 AB46 BJ50 BN30 BP60 BU46 TA04 TB14 TC21

> 4J029 AA09 AB01 AC01 AE04 BH01 DA09 HC01 HC02 HC03